

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05193084
PUBLICATION DATE : 03-08-93

APPLICATION DATE : 17-01-92
APPLICATION NUMBER : 04027183

APPLICANT : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD;

INVENTOR : MATSUO KATSUAKI;

INT.CL. : B32B 27/10 B32B 27/36 C08G 63/672 C08J 5/18 // C08L 67/02

TITLE : WATER-SOLUBLE LAMINATED FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a novel film like functional material excellent in gas barrier properties, rapid water solubility and heat weldability and having high paper strength.

CONSTITUTION: A water-soluble laminated film has such a structure that water-soluble paper is laminated on a film like material composed of a water-soluble polymeric compound obtained by reacting a polyalkylene glycol (A) produced by the addition polymerization of alkylene oxide pref. containing 50% or more of ethylene oxide and an org. compound having two active hydrogen groups with divalent carboxylic acid (B), an anhydride thereof or lower alkyl ester thereof. Lamination is pref. performed by hot pressure bonding.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(55) 日本国特許庁 (J P)

(52) 公 開 特 許 公 報 (A)

(51) 特許公開番号

特開平5-193064

(40) 公開日 平成5年(1993)8月3日

SI:InCl ²	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示欄
B 3 2 B 27/18		7258-4F		
27/26		7618-4F		
C 0 8 G 63/072	N F B	7211-4J		
C 0 8 J 3/18	C P D	0207-4Z		
J C 0 8 L 67/02				

審査請求 未請求 請求項の意2(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-27181	(71) 出願人	000000000 第一工業製薬株式会社 京都府京都市下京区西七条東久保町四番地
(22) 出願日	平成4年(1992)1月17日	(72) 発明者	中野 孝二 滋賀県草津市野村町5丁目2-1-6
		(72) 発明者	藤田 武志 京都府宇治市山崎町小坂地114-9
		(72) 発明者	秋尾 幸品 京都府京都市下京区中書寺生田町2-1

(54) 【発明の名称】 水溶性膜形成フィルム

(57) 【要約】

【目的】 ガスバリア性、水に対する遮水性及び熱安定性に優れると共に、紙力強度の高い新規フィルム状機能性材料を提供すること。

【構成】 本発明の水溶性膜形成フィルムは、親水性酸素2価を有する有機化合物に對ましくは20%以上のエチレンオキシドを含むエチレンオキシドを含むアルキレンオキシドを付加重合せしめたポリアルキレングリコール化合物(Ⅰ)と、2価カルボン酸、その無水物又はその低級アルキルエステル(Ⅱ)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる膜状物に水溶性剤が溶解した組成を有する。膜は無圧着によるのが好ましい。

【発明の要約】

【請求項1】 活性水素基2個を有する有機化合物にエチレンオキサイドを含むポリアルキレンオキサイドを付加重合せしめたポリアルキレングリコール化合物(A)と、2価カルボン酸、その無水物又はその低級アルキルエステル(B)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる膜状物と水溶性膜とからなることを特徴とする水溶性膜フィルム。

【請求項2】 アルキレンオキサイド中のエチレンオキサイドの含量が60%以上である請求項1の水溶性膜フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスバリア性に優れると共に、絶力強度の高い新規な水溶性膜フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

(1) 背景

今日、新しい機能を持つ高分子化合物が開発されるにつれ、それらを使用した新規な用途が開発されるのが一般である。この傾向は包装フィルムの分野にも見られ、耐気体透過性、耐熱性、水溶性、微生物分解性など、種々の特性を持つ複合性包装材の開発が積極化されている。

【0003】 (2) 従来の技術の問題点

水溶性フィルムとして述べて複合性包装材の一つであるが、既に、酢酸、アミノ酸、アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、プルラン、各種植物ガム、カルボキシメチルセルロースなどの天然高分子材料を製膜したものがある。また、より最近ではポリアルキレングリコールを主成分とした膜状製品も出現し、その優れた冷水可溶性の点で注目されている。しかしこれらの膜状製品は一般に強度が弱く、しかも高い伸び率を有するため、その膜では包装材として適しない。

【0004】 一方、カルボキシメチルセルロース化したバルブリンターを抄造して作った水溶性膜も既に知られており、耐熱力、耐気性などの点では従来の紙と同等であるので、生鮮食品などに利用されているが、水に対する透水性に欠けるのみならず、包装材料に要求される耐熱特性に欠ける。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の事情に鑑み、本発明は、ガスバリア性、水に対する透水性及び耐熱特性に優れると共に、絶力強度の高い新規フィルム状複合材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

(1) 概念

本発明者は上記課題を達成するための手段に付き鋭意研究を進めた結果、水溶性フィルムとして特定のポリアル

キレングリコール化合物を提示し、これと水溶性膜とをミキサーすることにより、ほぼ所望の目的を達成しうることを見出した。

【0007】 (2) 概要

以上の知見に基づき、本発明は、活性水素基2個を有する有機化合物にエチレンオキサイドを含むポリアルキレンオキサイドを付加重合せしめたポリアルキレングリコール化合物(A)と、2価カルボン酸、その無水物又はその低級アルキルエステル(B)とを反応させることにより得られる水溶性高分子化合物からなる膜状物と水溶性膜とからなることを特徴とする水溶性膜フィルムを製造とする。以下、本発明を構成する諸要素、発明対象物の用途などにつき順次詳しく説明する。

【0008】 (3) 水溶性高分子化合物

本発明フィルムを構成する水溶性高分子化合物は、活性水素基2個を有するポリアルキレングリコール化合物(A)と、2価カルボン酸、その無水物又はその低級アルキルエステル(B)との複合物である。

【0009】 ここに“活性水素基2個を有するポリアルキレングリコール化合物(A)”とは、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、アクリン、ブチラミン、オクタミン、ラウリルアミン又はヘキシルアミン等の2個の活性水素を有する化合物を原料として、

【0010】 これにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシノナン等のω-オレフィンオキサイド、スチレンオキサイド又はグリシジルエーテル等を重合させることにより得られるものである。但し、本化合物中のエチレンオキサイドの含量は60%以上であることが望ましい。

【0011】 また“2価カルボン酸、その無水物又はその低級アルキルエステル(B)”とは、例えば酢酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テフタル酸、イタコン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、7,12-ジメチル-7,11-オクタジカジン-1,18-カルボン酸、7,12-ジメチル-オクタジカン-1,18-ジカルボン酸若しくはこれらのダイマー酸、無水物又はこれのモノ-若しくはジ-メチル、エチル若しくはプロピルエステル等を意味する。

【0012】 上記水溶性高分子化合物は、上記グリコール化合物(A)と2価カルボン酸化合物(B)を通常使用される割合で反応用溶媒の存在又は不在下に、仕込み反応温度120〜200℃において、常圧又は減圧下にエステル化若しくはエステル交換反応させることにより製造され

る。

【0013】(4) 水溶性高分子化合物の製法

上記水溶性高分子化合物は、上記(2)項で述べた水溶性高分子化合物（水溶性樹脂）を軟化点以上の温度で、例えばTダイ、リングダイなどを用いる押出ダイ法、カレンダー法、インフレーション法又は流延法などの装置に投じて製造することにより製造できる。例えばTダイを使用する押出法では、エクストルーダーのバレル及びダイの温度を上記高分子化合物の軟化温度より30～50℃高い温度に調整し、ダイからの樹脂吐出量（レート）及び巻き取り速度を調整して被押出フィルムの厚さを調整する。

【0014】適当なフィルムの厚さは、凡そ5～200 μ mである。因に、このような無可塑体の利用は、水溶性樹脂粉末をバインダーで結着させていた従来の水溶性樹脂フィルムの製造法に比し工業的に極めて有利である。なお所望により、ポリアルキレン系樹脂を少量添加して樹脂物の対水溶解性を調整することもできる。

【0015】(5) 水溶性紙

本発明において“水溶性紙”というのは少なくとも水に完全に分散する性質を持つ紙状物をいう。市販の水溶性紙としては、例えば繊維状カルボキシメチルセルロースに樹脂用繊維を混入、抄製してなる「ディゾルボ」(三島製紙株式会社製)、コットンリナーのカルボキシメチル化合物を主成分とする「ペンリーゼ」(旭化成株式会社製)などがあるが、同様の性質を有するものであれば他の紙でもよい。

【0016】(6) 樹脂

本発明に係る水溶性樹脂フィルムは、上記(4)の親状水溶性高分子化合物を(5)の水溶性紙と積層することにより得られる。ここに積層手段として圧着装置を利用することも可能であるが、実用的には、親状水溶性高分子化合物と該水溶性紙とを重合合わせ、50～120℃、圧力1～10 kg/cm^2 の条件で熱圧着するのが望ましい。この際、加熱及び加圧は、小規模には平板状プレスで、工業的には一對の加熱ロールの間にそれぞれ挟んで行うのが好適である。熱により親状水溶性高分子化合物は溶解し、圧力により水溶性紙の繊維間にアノカリングして完全に一体化する。

【0017】(7) 本発明の水溶性樹脂フィルムの特性及び用途

以上の水溶性樹脂フィルムは、水溶性フィルムと水溶性紙の特性を併有することが特徴的である。即ち、本水溶性樹脂フィルムは、ヒートシール性及びガスバリア性を有するに併わず強度に優れ、包装材料として必要な低い延伸率を備え、かつ印刷や鉛筆、ボールペン等による記号も可能である。そして水にそのまま溶解する。このため、水に溶解又は分散させて使用する各種の粉末又は顆粒状製品の分包用包装材、例えば医薬品、染料、洗剤、工業薬品、農薬、調味料、DIY用セメント、石

灰、焼き石膏、焼き明ばん等の包装材として広い用途を有する。

【0018】

【作用】本発明樹脂フィルムの水溶性樹脂膜を構成する水溶性高分子化合物は分子内に多数のエーテル結合を有するため水に対して親和力が大きく、かつ分子構造が直線状のため易水溶性であるが、ガスバリア性及熱融着性を有する。

【0019】一方、上記水溶性樹脂と積層された水溶性紙は、ガスバリア性及び熱融着性を有しないが、その代わり機械的強度に優れ、伸びが小さい。このため、本発明の水溶性樹脂フィルムは、水溶性高分子化合物及び水溶性樹脂の性質を兼ね備え、ガスバリア性、熱融着性及び機械的強度の何れにも優れた水溶性フィルムの性質を有する。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例により発明実施の態様及び効果を示すが、例示は単に説明用のもので、発明の内容及び外延を限るものではない。

【0021】実施例1

ポリエチレングリコール（分子量400）840重量部（以下同様）とジメチルセバチン酸23部を用いて通常の樹脂成形法を行い、10%水溶液粘度が600cps（9型粘度計で温度30℃で測定、以下同じ）の水溶性高分子化合物（水溶性樹脂）を得た。

【0022】以上の水溶性樹脂をフィルム成形用Tダイ装置の付いた押出成形機を用いて、シリンダー温度130℃、ダイス温度100℃の条件で厚さ20 μ mのフィルム状に成形後、水溶性紙「ディゾルボWA」（前出）と重ね合わせ、プレスで温度100℃、圧力20 kg/cm^2 で5分間熱圧着して水溶性樹脂フィルムを得た。

【0023】得られたフィルムを機械的物性及びガス透過性の測定につき対照と比較テストした結果を下表1に示す（以下、実施例2～6においても同じ。）。同表が示すように、樹脂により抗張力、伸び率及びガス透過性の各性質が総合的に大幅に向上していることが窺える。

【0024】実施例2

実施例1と同様にして、ポリエチレングリコール（分子量20000）200部とジメチルテレフタル酸1.94部とから10%水溶液粘度が550cpsの水溶性樹脂を合成した後、厚さ20 μ mの水溶性フィルムに賦着した。次いで実施例1と同様に水溶性紙「ディゾルボWA」と熱圧着して下表1の水溶性樹脂フィルムを得た。

【0025】実施例3

実施例1と同様にして、ポリエチレングリコール（分子量20000）200部とジメチルテレフタル酸1.94部とから10%水溶液粘度が550cpsの水溶性樹脂を合成した後、20 μ mの水溶性フィルムを得た。これを前例と同様に水溶性紙「ディゾルボWA」と熱圧着したところ、下表1の水溶性樹脂フィルムが得られた。

液を用いて10分未満で水素が100ppmの水素濃度増分を達成した。これは水素増分に際して厚さ500nmの水素性フイルムに気相側、液相側と両様に水素性膜（ポリゾル系膜A）と無膜を設けることにより、下図1の水素透過係数（ P_{H_2} ）が得られた。下図は純粋な2つの膜と比較した場合、第一の水素性フイルムの膜透過係数が、後膜により大幅に増進している様子を併用される。

0000000000000000

20 実施例1と同様にして、ポリエチレングリコール（分子
量20000）200 部と、7,12-ジメチル-7,11-オクタジ
エン-1,13-ジカルボン酸ジメチル87部を用い
て10分を溶媒が乾燥10degの水性環境を合成し、次
いで水抽出し、同様に乾燥10degの環境に乾燥した。

【6931】以上の酸状水溶性樹脂を、例各例と同様に水溶性塩『ディゾルバール』と熱圧着することにより、下表1の水溶性樹脂フィルムが得られた。

000000

2000

106801# : D10 # 6981#C1#E, 2000# 50 # 800F-TRIMCO/TI#00 + 80°C 000# 0.0

2

気体成分が分子を介して物質間と一体的に移動することにより、固体のガスバリア性と透過性及び液体の熱伝導性を革新的に高めた新素材「ポリマーナノ繊維複合材料」を開発できたことにより、包気分離その他の発展に貢献する。

000000

【資料の活用】 以上を踏まえて、各組で、資料を、自分の意見と照らしあわせて、話しあおう。